

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DOCKET NO.: 2037 US0XPCT

09/784444
528 Rec'd PCT/PTO 26 FEB 2001

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masami KANAMARU, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/04142

INTERNATIONAL FILING DATE: 23 June 2000

FOR: PROPYLENE POLYMER, MOLDING OBJECT THEREOF, AND PROCESS FOR
PRODUCING PROPYLENE POLYMER

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO.</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
JAPAN	11/178659	24 June 1999
JAPAN	2000/119890	20 April 2000

A certified copy of the corresponding Convention application(s) was submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/JP00/04142**. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

10/10/10 10:10:10

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT/JPC0/04142

JP00/04142

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

09/784444

23.06.00

EKU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 6月24日

REC'D 11 AUG 2000

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第178659号

WIPO PCT

出願人
Applicant(s):

出光石油化学株式会社

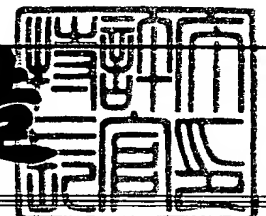
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3058430

【書類名】 特許願
【整理番号】 N99-0081
【提出日】 平成11年 6月24日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08F 10/06
【発明の名称】 プロピレン系重合体及びその成形体並びにプロピレン
系重合体の製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

【氏名】 金丸 正実

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

【氏名】 南 裕孝

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

【氏名】 垣土 康治

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

【氏名】 船橋 英雄

【特許出願人】

【識別番号】 000183657

【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代表者】 河野 映二郎

【代理人】

【識別番号】 100081765

【弁理士】

【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 041472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9201726

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プロピレン系重合体及びその成形体並びにプロピレン系重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(1)、(2)、(3)及び(4)で示される性状を有するプロピレン系重合体。

(1) 示差走査型熱量計により測定した融点 T_m (°C) が $120 \leq T_m \leq 135$ であり、

(2) 示差走査型熱量計により測定した融解熱 ΔH (J/g) と T_m (°C) が $\Delta H \geq 0.45 \times T_m + 22$

の関係を満たし、

(3) 昇温分別法により測定した溶出曲線のピークトップの半値幅 T_h (°C) が $T_h \leq 5$

の関係を満たし、

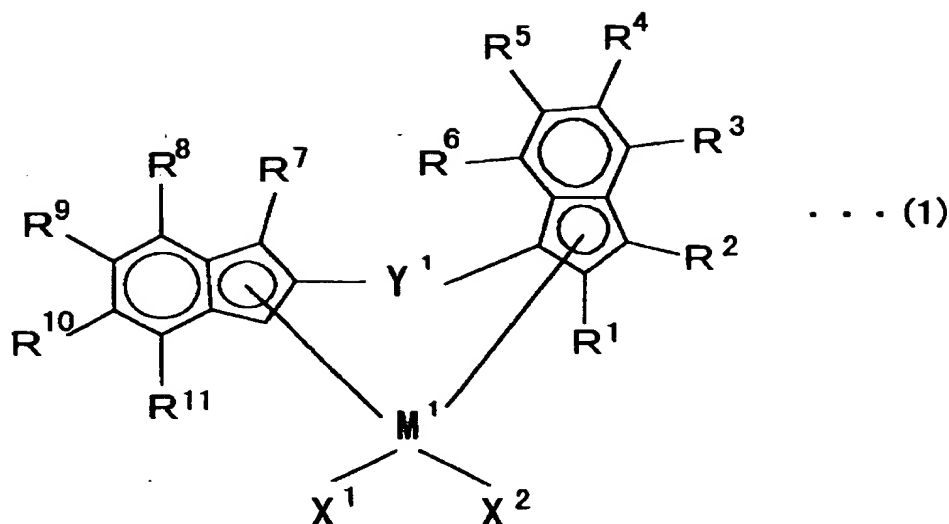
(4) 135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) が 0.5~5である。

【請求項2】 プロピレン系重合体がプロピレン単独重合体であって、アイソタクチックペンタッド分率 [mmmm] が 70~80モル%である請求項1記載のプロピレン系重合体。

【請求項3】 請求項1または2記載のプロピレン系重合体を成形してなる成形体。

【請求項4】 請求項1または2記載のプロピレン系重合体を製造する方法であって、(A) 下記一般式(1)で表される周期律表4族の遷移金属化合物、(B) (B-1) アルミニウムオキシ化合物及び(B-2) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種とを含有してなるオレフィン重合触媒の存在下、プロピレン又はプロピレンとエチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンを重合させるプロピレン系重合体の製造方法。

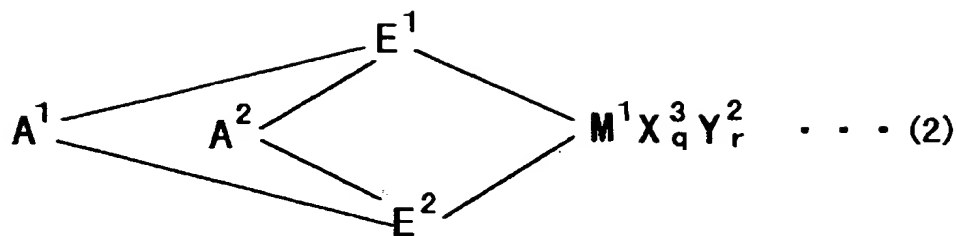
【化 1】



〔式中、 $R^1 \sim R^{11}$ 、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基又はリン含有基を示し、 R^3 と R^4 及び R^8 と R^9 はたがいに結合して環を形成してもよい。 Y^1 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{12}-$ 、 $-PR^{12}-$ 、 $-P(O)R^{12}-$ 、 $-BR^{12}-$ 又は $-AlR^{12}-$ を示し、 R^{12} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基を示す。 M^1 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。〕

【請求項 5】 請求項 1 または 2 記載のプロピレン系重合体を製造する方法であって、(A) 下記一般式 (2) で表される周期律表 4 族の遷移金属化合物、(B) (B-1) アルミニウムオキシ化合物及び (B-2) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種とを含有してなるオレフィン重合触媒の存在下、プロピレン又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4～20 の α -オレフィンを重合させるプロピレン系重合体の製造方法。

【化 2】



{式中、 M^1 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なってもよく、 X^3 は σ 結合性の配位子を示し、 X^3 が複数ある場合、複数の X^3 は同じでも異なってもよく、他の X^3 、 E^1 、 E^2 又は Y^2 と架橋していてもよい。 Y^2 はルイス塩基を示し、 Y^2 が複数ある場合、複数の Y^2 は同じでも異なってもよく、他の Y^2 、 E^1 、 E^2 又は X^3 と架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{12}-$ 、 $-PR^{12}-$ 、 $-P(O)R^{12}-$ 、 $-BR^{12}-$ 又は $-AlR^{12}-$ を示し、 R^{12} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。 q は 1～5 の整数で $\{ (M^1 \text{ の原子価}) - 2 \}$ を示し、 r は 0～3 の整数を示す。}

【請求項 6】 請求項 4 または 5 記載のプロピレン系重合体の製造方法であって、プロピレン又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4～20 の α -オレフィンを気相重合させるプロピレン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プロピレン系重合体及びその成形体並びにプロピレン系重合体の製造方法に関し、詳しくは融解温度と弾性率のバランスに優れ、低温での成形性や加工性が良好でありかつ機械的強度のバランスに優れたプロピレン系重合体及びその成形体並びにプロピレン系重合体の製造方法に関する。本発明のプロピレン系重合体は、低温ヒートシール性に優れかつ透明性及び耐スクラッチ性並びに機械的強度に優れた包装用フィルムとして好適に用いられる。

【0002】

【従来技術】

ポリオレフィンの中で、ポリプロピレンは安価で優れた物理的性質を有しているため、包装用フィルム等広範な用途に用いられている。ポリプロピレンは融点が比較的高いため、包装用フィルムの用途においては、低温度におけるヒートシール性を向上させることが必要である。例えば、融点を下げ、低温ヒートシール性を向上させるため、従来は、いわゆるチタン化合物或いはマグネシウム化合物にチタン化合物を担持したものと有機アルミニウム化合物からなるチーグラ・ナッタ触媒の存在下、プロピレンにエチレン或いは炭素数4～20の α -オレフィン共重合させたプロピレン- α -オレフィン共重合体を用いられている。このようなプロピレン- α -オレフィン共重合体からなる包装用フィルムは、低密度ポリエチレンからなるフィルムと比較して透明性、耐スクラッチ性には優れているが、低温ヒートシール性が充分ではないことが知られている（特許第268562号公報、特開平9-241439号公報、特開平2-255812号公報）。しかしながら、低温ヒートシール性を改善するため、プロピレン- α -オレフィン共重合体における α -オレフィン含量を増加しようとする、組成分布が広がり、また、分子量が低くなるので溶媒可溶部量が増加し耐ブロッキング性が悪くなるという欠点がある。さらに、ヘイズも大きくなり、透明性が低下するという問題もある。

【0003】

一方、メタロセン触媒を用いると分子量分布の狭いポリオレフィンが得られる

ことが報告されている(J.Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 23, 2117(1985))。しかしながら、メタロセン触媒では、低温ヒートシール性と機械的強度のバランスに優れたプロピレン系重合体は得られていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、融解温度と弾性率のバランスに優れ、低温での成形性や加工性が良好でありかつ機械的強度のバランスに優れたプロピレン系重合体及びその成形体並びにプロピレン系重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成するため鋭意検討した結果、融点と融解エンタルピーが特定の関係を満たし、かつ昇温分別法により測定した溶出曲線のピークトップの半値幅が特定の範囲にあるプロピレン系重合体が発明の目的を達成できることを見出し、この知見に基づき、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下のプロピレン系重合体及びその成形体並びにプロピレン系重合体の製造方法を提供する。

1. 下記(1)、(2)、(3)及び(4)で示される性状を有するプロピレン系重合体。

(1) 示差走査型熱量計により測定した融点 T_m (°C) が $120 \leq T_m \leq 135$ であり、

(2) 示差走査型熱量計により測定した融解熱 ΔH (J/g) と T_m (°C) が $\Delta H \geq 0.45 \times T_m + 22$ の関係を満たし、

(3) 昇温分別法により測定した溶出曲線のピークトップの半値幅 T_h (°C) が $T_h \leq 5$

の関係を満たし、

(4) 135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) が 0.5～5 である。

2. プロピレン系重合体が発明のプロピレン単独重合体であって、アイソタクチック

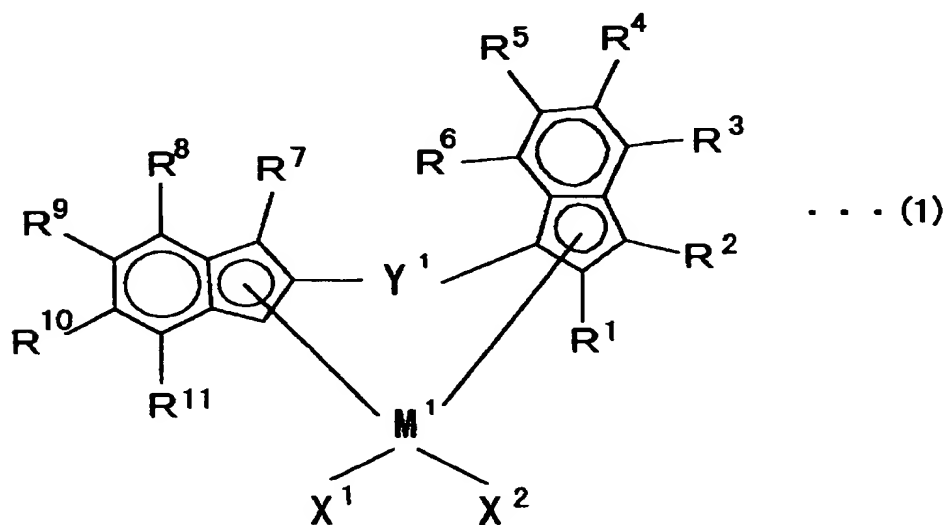
ペンタッド分率 [mmmm] が 70～80 モル%である上記 1 記載のプロピレン系重合体。

3. 上記 1 または 2 記載のプロピレン系重合体を成形してなる成形体。

4. 上記 1 または 2 記載のプロピレン系重合体を製造する方法であって、(A) 下記一般式 (1) で表される周期律表 4 族の遷移金属化合物、(B) (B-1) アルミニウムオキシ化合物及び (B-2) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種とを含有してなるオレフィン重合触媒の存在下、プロピレン又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4～20 の α -オレフィンを重合させるプロピレン系重合体の製造方法。

【0006】

【化 3】



【0007】

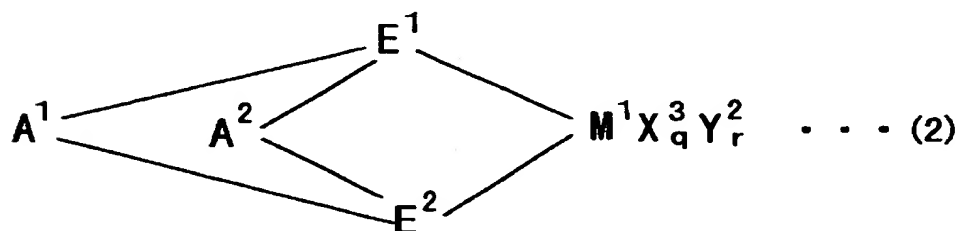
〔式中、 $R^1 \sim R^{11}$ 、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基又はリン含有基を示し、 R^3 と R^4 及び R^8 と R^9 はたがいに結合して環を形成してもよい。 Y^1 は二つの配

位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{12}-$ 、 $-PR^{12}-$ 、 $-P(O)R^{12}-$ 、 $-BR^{12}-$ 又は $-AlR^{12}-$ を示し、 R^{12} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基を示す。 M^1 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。]

5. 上記 1 または 2 記載のプロピレン系重合体を製造する方法であって、(A) 下記一般式 (2) で表される周期律表 4 族の遷移金属化合物、(B) (B-1) アルミニウムオキシ化合物及び (B-2) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種とを含有してなるオレフィン重合触媒の存在下、プロピレン又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4～20 の α -オレフィンを重合させるプロピレン系重合体の製造方法。

【0008】

【化 4】



【0009】

{式中、 M^1 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なってもよく、 X^3 は σ 結合性の配位子を示し、 X^3

が複数ある場合、複数の X^3 は同じでも異なってもよく、他の X^3 , E^1 , E^2 又は Y^2 と架橋していてもよい。 Y^2 はルイス塩基を示し、 Y^2 が複数ある場合、複数の Y^2 は同じでも異なってもよく、他の Y^2 , E^1 , E^2 又は X^3 と架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{12}-$ 、 $-PR^{12}-$ 、 $-P(O)R^{12}-$ 、 $-BR^{12}-$ 又は $-AlR^{12}-$ を示し、 R^{12} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいにも同一でも異なってもよい。 q は 1 ~ 5 の整数で $[(M^1 \text{ の原子価}) - 2]$ を示し、 r は 0 ~ 3 の整数を示す。}

6. 上記 4 または 5 記載のプロピレン系重合体の製造方法であって、プロピレン又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンを気相重合させるプロピレン系重合体の製造方法。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明は、前記のようなプロピレン系重合体及びその成形体並びにプロピレン系重合体の製造方法である。さらに詳しくは、本発明は、立体規則性が中程度（例えば、アイソタクチックペンタッド分率で表される立体規則性が 80 モル%以下）であって、べとつきが少なく、融解温度が低く、なおかつ柔軟性（引張弾性率が、600 ~ 1600 MPa、好ましくは 700 ~ 1200 MPa、特に好ましくは 800 ~ 1100 MPa）に優れるプロピレン系重合体及びその成形体並びにプロピレン系重合体の製造方法に関する。

以下、本発明について詳細に説明する。

1. プロピレン系重合体

本発明のプロピレン系重合体は、下記 (1)、(2)、(3) 及び (4) で示される性状を有するものである。

(1) 示差走査型熱量計により測定した融点 T_m (°C) が $120 \leq T_m \leq 135$

であり、

(2) 示差走査型熱量計により測定した融解熱 ΔH (J/g) と T_m (°C) が
 $\Delta H \geq 0.45 \times T_m + 22$

の関係を満たし、

(3) 昇温分別法により測定した溶出曲線のピークトップの半値幅 T_h (°C) が
 $T_h \leq 5$

の関係を満たし、

(4) 135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) が 0.5 ~ 5 である。

【0011】

なお、前記(1)～(4)に記載の各種パラメーターの測定方法については実施例において詳しく述べる。

前記の要件を満たさないと、本発明の目的を達成することは困難であり、例えば、(1)の T_m が120°C未満であると本重合体を医療分野や食品分野の用途に用いた場合、煮沸消毒時に製品が融着するなどの不都合が生じる。また、融点が135°Cを超えると軟質材料として十分でない。また、(2)の要件を満たさないと、融解温度と弾性率のバランスがくずれ、低温での成形性や加工性と機械的強度のバランスがくずれる。すなわち、本重合体をフィルム用に用いる際の低温ヒートシール性と得られるフィルムの機械的強度のバランスが低下し好ましくない。(3)の要件を満たさないと、例えば、べとつき成分が増える傾向となり得られるフィルムにとっては好ましくない。(4)における $[\eta]$ が、0.5 dl/g 未満では機械的強度が低く好ましくない。また、5.0 dl/g を超えると成形性が低下し好ましくない。

【0012】

本発明のプロピレン系重合体としては、前記(2)の要件における ΔH (J/g) と T_m (°C) が

$$\Delta H \geq 0.45 \times T_m + 25$$

の関係を満たすことが好ましく、

$$\Delta H \geq 0.45 \times T_m + 25$$

の関係を満たすことがさらに好ましい。

【0013】

また、 $[\eta]$ が $0.5 \sim 4 \text{ dl/g}$ であることが好ましく、 $1.0 \sim 3 \text{ dl/g}$ であることがさらに好ましい。

さらに、本発明におけるプロピレン系重合体は、上記の要件の他にゲルパーミエーション (GPC) 法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が 4 以下が好ましく、3.5 以下がさらに好ましく、3 以下が特に好ましい。分子量分布 (M_w/M_n) が 4 を超えると、べたつきが発生することがある。また、沸騰ジエチルエーテル抽出量が 5 重量% 以下であることが好ましい。5 重量% を超えると、フィルムにべとつきが発生することがある。なお、沸騰ジエチルエーテル抽出量の測定方法については、実施例において詳しく述べる。また、昇温分別法により測定した 25°C 以下の溶出成分量が、 $20 \sim 100$ 重量% であることが好ましく、 $30 \sim 100$ 重量% がさらに好ましく、 $50 \sim 100$ 重量% が特に好ましい。この値は、プロピレン系重合体が軟質であるか否かを表す指標である。この値が大きくなると弾性率の高い成分が多くなったり、及び/又は立体規則性分布の不均一さが広がっていることを意味する。この値が 20% 未満では、柔軟性が低下することがある。なお、この値の測定方法については、実施例において詳しく述べる。

【0014】

本発明のプロピレン系重合体としては、プロピレンの単独重合体であってもよく、またはプロピレンとエチレン及び/又は炭素数 4～20 の α -オレフィンとの共重合体 (以下、プロピレン系共重合体ともいう) であってもよい。炭素数 4～20 の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、本発明においては、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

【0015】

プロピレンの単独重合体の場合は、アイソタクチックペンダッド分率 $[mmmm]$ が $70 \sim 80$ モル% であることが好ましい。本発明で用いられるアイソタク

チックペンダッド分率とは、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により「Macromolecules, 6, 925 (1973)」で提案された、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルのメチル基のシグナルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック分率を意味する。 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定は、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により「Macromolecules, 8, 687 (1975)」で提案されたピークの帰属に従い、下記の装置及び条件にて行った。

【0016】

装置：日本電子（株）製 JNM-EX400 型 ^{13}C -NMR 装置

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：220 mg / ミリリットル

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの 90 : 10 (容量比)

混合溶媒

温度：130℃

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：4 秒

積算：10000 回

一方、プロピレン系共重合体である場合は、前記の要件のほかにプロピレン以外のモノマー含有量が 1.0 モル% 以下であることが好ましい。また、プロピレン部のアイソタクチックトリアッド分率 [mm] で表される立体規則性指標が 80~92 モル% であることが好ましい。この値が大きいほど、立体規則性が高いことを意味し、80 モル% 未満では、弾性率が低下しすぎるため成形性が不良となることがある。また 92 モル% を超えると硬質となり軟質ではなくなることがある。なお、[mm] は、 ^{13}C -NMR スペクトルにより前記の [mmmm] と同様に測定して求められる。詳しくは、実施例にて述べる。また、プロピレン系共重合体としては、ランダム構造であることが好ましい。

【0017】

ところで、一般にプロピレンの重合においては、プロピレンモノマーのメチレン側の炭素原子が触媒の活性点と結合し、順次同じようにプロピレンモノマーが

配位して重合してゆくいわゆる 1, 2 挿入の重合が通常行われるが、まれに 2, 1 挿入又は 1, 3 挿入すること（異常挿入とも言う）がある。本発明のプロピレン系重合体は、この 2, 1 挿入又は 1, 3 挿入が少ないと好ましい。また、これらの挿入の割合が、下記の関係式 (1)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 5.0 (\%) \cdots (1)$$

[式中、(m-2, 1) は ^{13}C -NMR で測定したメソ-2, 1 挿入含有率 (%)、(r-2, 1) は ^{13}C -NMR で測定したラセミ-2, 1 挿入含有率 (%)、(1, 3) は ^{13}C -NMR で測定した 1, 3 挿入含有率 (%) を示す。] を満足するものが好ましく、さらに関係式 (2)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 1.0 (\%) \cdots (2)$$

を満足するものがより好ましい。特に関係式 (3)

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 0.1 (\%) \cdots (3)$$

を満足するものが最も好ましい。この関係式 (1) を満足しないと、予想以上に結晶性が低下し、べたつきの原因となる場合がある。

【0018】

なお、(m-2, 1)、(r-2, 1) 及び (1, 3) は Grassi らの報告 (Macromolecules, 21, p. 617 (1988)) 及び Busico らの報告 (Macromolecules, 27, p. 7538 (1994)) に基づいて ^{13}C -NMR スペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの積分強度から求めた各挿入含有率である。すなわち、(m-2, 1) は、全メチル炭素領域における積分強度に対する 17.2 ppm 付近に現れる $P\alpha$, γ threo に帰属するピークの積分強度の比から算出されるメソ-2, 1 挿入含有率 (%) である。(r-2, 1) は、全メチル炭素領域における積分強度に対する 15.0 ppm 付近に現れる $P\alpha$, γ threo に帰属するピークの積分強度の比から算出されるラセミ-2, 1 挿入含有率 (%) である。(1, 3) は、全メチン炭素領域における積分強度に対する 31.0 ppm 付近に現れる $T\beta$, γ に帰属するピークの積分強度の比から算出される 1, 3 挿入含有率 (%) である。

【0019】

さらに、本発明におけるプロピレン系重合体は ^{13}C -NMR スペクトルの測定

において、2, 1挿入に由来する分子鎖末端（n-ブチル基）帰属するピークが実質的に観測されないものがより好ましい。この2, 1挿入に由来する分子鎖末端に関しては、Junglingらの報告（J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem., 33, p1305 (1995)）に基づいて ^{13}C -NMRスペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの積分強度から各挿入含有率を算出する。なお、アイソタクチックポリプロピレンでは、18.9 ppm付近に現れるピークがn-ブチル基の末端メチル基炭素に帰属される。また、異常挿入又は分子鎖末端測定に関する ^{13}C -NMRの測定は、前記の装置及び条件で行えばよい。

2. プロピレン系重合体の製造方法

本発明のプロピレン系重合体の製造方法は、（A）周期律表4族の遷移金属化合物、（B）（B-1）アルミニウムオキシ化合物及び（B-2）上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種とを含有してなるオレフィン重合触媒の存在下、プロピレン又はプロピレンとエチレン及び α -オレフィン又は炭素数4～20の α -オレフィンを重合させる製造方法である。

【0020】

最初に、本発明におけるオレフィン重合触媒の各成分、調製法について説明する。

本発明における（A）成分は、下記A群から選ばれる周期律表4族の遷移金属化合物である。

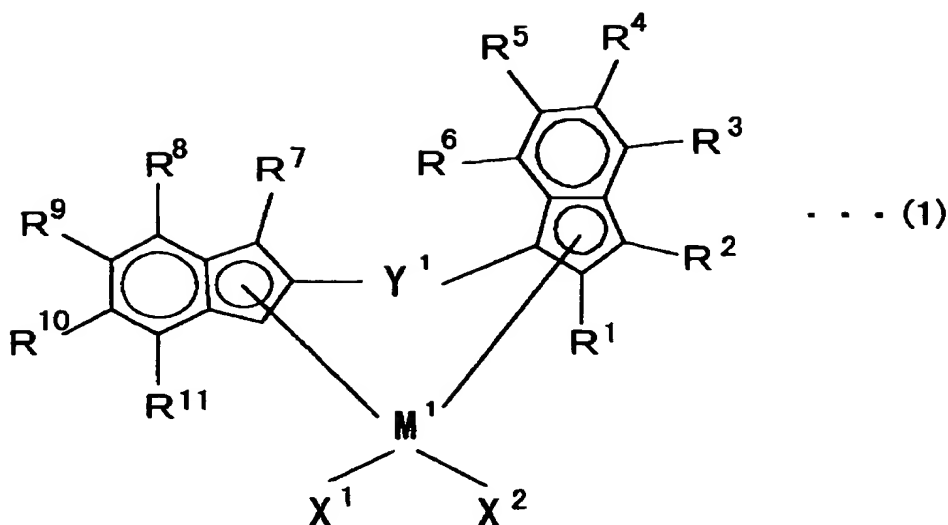
A群とは下記（A-1）又は（A-2）である。

（A-1）

下記一般式（1）で表される周期律表4族の遷移金属化合物。

【0021】

【化 5】



【0022】

〔式中、 $R^1 \sim R^{11}$ 、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基又はリン含有基を示し、 R^3 と R^4 及び R^8 と R^9 はたがいに結合して環を形成してもよい。 Y^1 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{12}-$ 、 $-PR^{12}-$ 、 $-P(O)R^{12}-$ 、 $-BR^{12}-$ 又は $-AlR^{12}-$ を示し、 R^{12} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基を示す。 M^1 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。〕

この遷移金属化合物は、単架橋型錯体である。

【0023】

前記一般式 (1) において、 $R^1 \sim R^{11}$ 、 X^1 及び X^2 のうちのハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数 1～20 の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -

デシル基などのアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられ、また炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基としては、トリフルオロメチルなどの上記炭化水素基の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

珪素含有基としては、トリメチルシリル基、ジメチル（*t*-ブチル）シリル基などが挙げられ、酸素含有基としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられ、イオウ含有基としては、チオール基、スルホン酸基などが挙げられ、窒素含有基としては、ジメチルアミノ基などが挙げられ、リン含有基としては、フェニルホスフィン基などが挙げられる。また、 R^3 と R^4 及び R^8 と R^9 はたがいに結合してフルオレンなどの環を形成してもよい。 R^3 と R^4 及び R^8 と R^9 の具体例としては、上記 $R^1 \sim R^{11}$ 等において挙げたものから水素原子を除く基が挙げられる。 R^3 、 R^9 としては、水素原子及び炭素数6以下のアルキル基が好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。また、 R^3 、 R^4 、 R^8 及び R^9 としては、炭素数6以下のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基がより好ましく、イソプロピル基がさらに好ましい。 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^9 及び R^{10} としては水素原子が好ましい。特に好ましい組合せとしては、 R^1 が水素以外のアルキル基であり、 R^7 が水素原子の場合である。

X^1 、 X^2 としては、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。 Y^1 の具体例としては、メチレン、エチレン、エチリデン、イソプロピリデン、シクロヘキシリデン、1,2-シクロヘキシレン、ジメチルシリレン、テトラメチルジシリレン、ジメチルゲルミレン、メチルボリリデン ($CH_3 - B =$)、メチルアルミリデン ($CH_3 - Al =$)、フェニルホスフィリデン ($Ph - P =$)、フェニルホスホリデン ($Ph - PO =$)、1,2-フェニレン、ビニレン ($-CH=CH-$)、ビニリデン ($CH_2 = C =$)、メチルイミド、酸素 ($-O-$)、硫黄 ($-S-$) などがあり、これらの中でも、メチレン、エチレン、エチリデン、イソプロピリデンが、本発明の目的達成の点で好ましい。

【0024】

M^1 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示すが、特にハフニウムが好適

である。

前記一般式(1)で表される遷移金属化合物の具体例としては、1, 2-エタンジイル(1-(2-イソブチルインデニル))(2-インデニル)ハフニウムジクロリド、1, 2-エタンジイル(1-(2-ブチルインデニル))(2-インデニル)ハフニウムジクロリド、1, 2-エタンジイル(1-(2-ブチルインデニル))(2-(4, 7-ジメチルインデニル))ハフニウムジクロリド、1, 2-エタンジイル(1-(2-イソプロピルインデニル))(2-(4, 7-ジメチルインデニル))ハフニウムジクロリド、1, 2-エタンジイル(1-(2-イソプロピルインデニル))(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))ハフニウムジクロリド等、ジメチルシリレン(1-(2-イソブチルインデニル))(2-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン(1-(2-ブチルインデニル))(2-インデニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン(1-(2-ブチルインデニル))(2-(4, 7-ジメチルインデニル))ハフニウムジクロリド、メチルシリレン(1-(2-イソプロピルインデニル))(2-(4, 7-ジメチルインデニル))ハフニウムジクロリド、メチルシリレン(1-(2-イソプロピルインデニル))(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))ハフニウムジクロリド等、1, 3-プロパンジイル(1-(2-イソプロピルインデニル))(2-インデニル)ハフニウムジクロリド、1, 3-プロパンジイル(1-(2-イソブチルインデニル))(2-インデニル)ハフニウムジクロリド、1, 3-プロパンジイル(1-(2-ブチルインデニル))(2-インデニル)ハフニウムジクロリド、1, 3-プロパンジイル(1-(2-ブチルインデニル))(2-(4, 7-ジメチルインデニル))ハフニウムジクロリド、1, 3-プロパンジイル(1-(2-イソプロピルインデニル))(2-(4, 7-ジメチルインデニル))ハフニウムジクロリド、1, 3-プロパンジイル(1-(2-イソプロピルインデニル))(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))ハフニウムジクロリド等、1, 2-エタンジイル(1-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))ハフニウムジクロリド、1, 2-エタンジイル(9-フルオレニル)(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))ハフニウムジクロリド、イソブ

ロピリデン (1-(4, 7-ジイソプロピルインデニル)) (2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル) ハフニウムジクロリド、1, 2-エタンジイル (1-(4, 7-ジメチルインデニル)) (2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル) ハフニウムジクロリド、1, 2-エタンジイル (9-フルオレニル) (2-(4, 7-ジメチルインデニル)) ハフニウムジクロリド、イソプロピリデン (1-(4, 7-ジメチルインデニル)) (2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル) ハフニウムジクロリド、1, 2-エタンジイル (2-インデニル) (1-(2-イソプロピルインデニル)) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン- (2-インデニル) (1-(2-イソプロピルインデニル)) ハフニウムジクロリドなど、及びこれらの化合物におけるハフニウムをジルコニウム又はチタンに置換したものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0025】

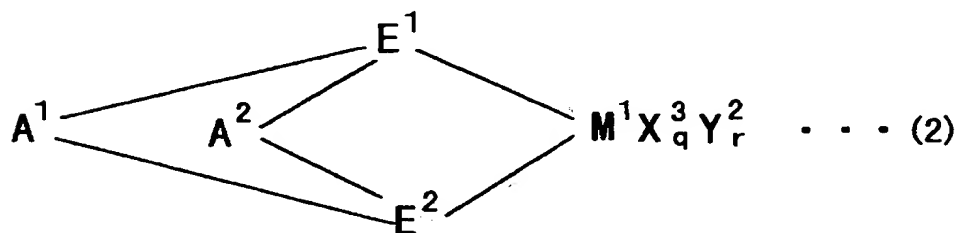
なお、前記一般式 (1) で表される遷移金属化合物は、例えば本出願人が先に出願した特願平 9-296612 号に記載された方法により製造することができる。(A-1) 成分としては、これらの遷移金属化合物の中から 2 種類以上を組み合わせて用いてもよい。

(A-2)

下記一般式 (2) で表される周期律表 4 族の遷移金属化合物。

【0026】

【化 6】



【0027】

{式中、 M^1 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示し、 E^1 及び E^2 はそ

れぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なっているもよく、 X^3 は σ 結合性の配位子を示し、 X^3 が複数ある場合、複数の X^3 は同じでも異なっているもよく、他の X^3 、 E^1 、 E^2 又は Y^2 と架橋していてもよい。 Y^2 はルイス塩基を示し、 Y^2 が複数ある場合、複数の Y^2 は同じでも異なっているもよく、他の Y^2 、 E^1 、 E^2 又は X^3 と架橋していてもよく、 A^1 及び A^2 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{12}-$ 、 $-PR^{12}-$ 、 $-P(O)R^{12}-$ 、 $-BR^{12}-$ 又は $-AlR^{12}-$ を示し、 R^{12} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているもよい。 q は 1～5 の整数で $\{ (M^1 \text{ の原子価}) - 2 \}$ を示し、 r は 0～3 の整数を示す。}

前記一般式 (2) で表される遷移金属化合物 (以下、二重架橋型錯体と称することがある。) において、 M^1 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示すが、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。 E^1 及び E^2 は上述のようにそれぞれ、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基 ($-N<$)、ホスフィド基 ($-P<$)、炭化水素基 [$>CR-$ 、 $>C<$] 及び珪素含有基 [$>SiR-$ 、 $>Si<$] (但し、 R は水素または炭素数 1～20 の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である) の中から選ばれた配位子を示し、 A^1 及び A^2 を介して架橋構造を形成している。また、 E^1 及び E^2 はたがいに同一でも異なっているもよい。この E^1 及び E^2 としては、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

【0028】

また、 X^3 で示される σ 結合性配位子の具体例としては、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 6～20 のアリールオキシ基、炭素数 1～20 のアミド基、炭素数 1～20 の珪素含有基、炭素数 1～20 のホスフィド基、炭素数 1～20 のスルフィド基、炭素数 1～20 のアシル基などが挙げられる。この X^3 が複数ある場合、複数の X^3 は同じでも異なってもよく、他の X^3 、 E^1 、 E^2 又は Y^2 と架橋していてもよい。

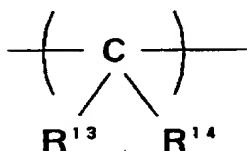
【0029】

一方、 Y^2 で示されるルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類などを挙げることができる。この Y^2 が複数ある場合、複数の Y^2 は同じでも異なってもよく、他の Y^2 や E^1 、 E^2 又は X^3 と架橋していてもよい。

次に、 A^1 及び A^2 で示される架橋基のうち少なくとも一つは、炭素数 1 以上の炭化水素基からなる架橋基であることが好ましい。これらの架橋基としては、例えば一般式

【0030】

【化 7】



【0031】

(R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ水素原子又は炭素数 1～20 の炭化水素基で、それらはたがいに同一でも異なってもよく、またたがいに結合して環構造を形成していてもよい。 e は 1～4 の整数を示す。)

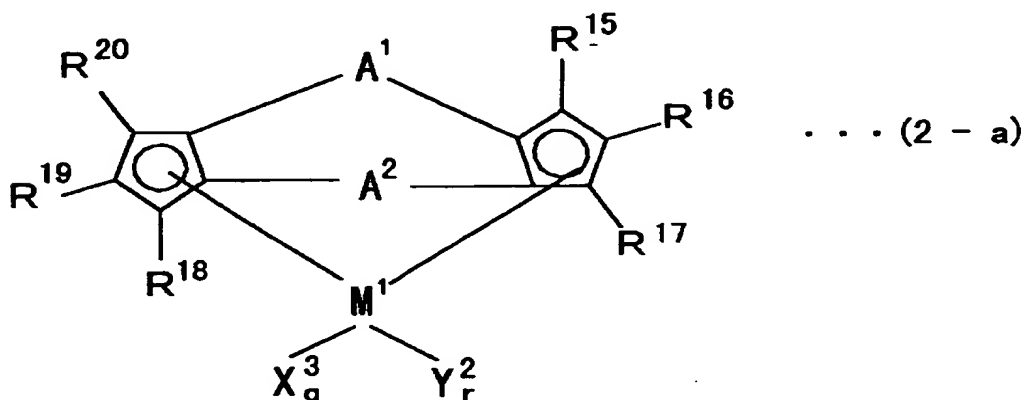
で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1, 2-シクロヘキシレン基、ビニリデン基 ($\text{CH}_2 = \text{C} =$) などを挙げることができる。これらの中で、メチレン基、エチレン基及びイソプロピリデン基が好適である。この A^1 及び A^2 は、たがいに同一でも異なってもよい。

【0032】

この一般式(2)で表される遷移金属化合物において、 E^1 及び E^2 がシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又は置換インデニル基である場合、 A^1 及び A^2 の架橋基の結合は、(1, 1') (2, 2') 二重架橋型であってもよく、(1, 2') (2, 1') 二重架橋型であってもよい。このような一般式(2)で表される遷移金属化合物の中では、一般式(2-a)

【0033】

【化8】



【0034】

で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式(2-a)において、 M^1 、 A^1 、 A^2 、 q 及び r は上記と同じである。 X^3 は σ 結合性の配位子を示し、 X^3 が複数ある場合、複数の X^3 は同じでも異なってもよく、他の X^3 又は Y^2 と架橋していてもよい。この X^3 の具体例としては、一般式(2)の X^3 の説明で例示したものと同一ものを挙げるができる。 Y^2 はルイス塩基を示し、 Y^2 が複数ある場合、複数の Y^2 は同じでも異なってもよく、他の Y^2 又は X^3 と架橋していてもよい。この Y^2 の具体例としては、一般式(2)の Y^2 の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。 $R^{15} \sim R^{20}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~2

0の炭化水素基，炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基，珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。また、 $R^{15} \sim R^{20}$ はたがいに同一でも異なってもよく、隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。好ましくは、インデニル環を形成し、インデニル環上に置換基として芳香環が結合している場合である。

【0035】

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子が(1, 1') (2, 2') 二重架橋型及び(1, 2') (2, 1') 二重架橋型のいずれであってもよい。

この一般式(2)で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - メチレン) (2, 2' - メチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - メチレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - イソプロピリデン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1

, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (4, 7-ジイソプロピルイン
 デニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチ
 レン) -ビス (4, 7-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド,
 (1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (4-フェニルインデニ
 ル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン)
 -ビス (4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -エチ
 レン) (2, 2' -エチレン) -ビス (3-メチル-4-イソプロピルインデニ
 ル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン)
 -ビス (3-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド,
 (1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (5, 6-ベンゾインデ
 ニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン)
) -ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -
 エチレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウム
 ジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (イ
 ンデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -イソプロピリデン) (2,
 2' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -
 メチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリ
 ド, (1, 1' -メチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (インデニル) ジル
 コニウムジクロリド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -メチレン) -ビス (イ
 ンデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -メチレン) (2, 2' -イ
 ソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -
 メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウム
 ジクロリド, (1, 1' -イソプロピリデン) (2, 2' -メチレン) -ビス (イ
 ンデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -メチレン) (2, 2' -メ
 チレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコ
 ニウムジクロリド, (1, 1' -イソプロピリデン) (2, 2' -イソプロピリ
 デン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニ
 ウムジクロリド, (1, 1' -プロピリデン) (2, 2' -プロピリデン) (3
 -メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ

リド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - メチレン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - メチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - エチレン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - メチレン) (2, 2' - メチレン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - メチレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - メチレン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - メチレン) (2, 2' - メチレン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - メチレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - イソプロピリデン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド

、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-イソプロピリデン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) ビス (5, 5-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) ビス (5, 6-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) ビス (6, 6-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリドなど及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。もちろんこれらに限定されるものではない。また、(A-2) 成分としては、これらの遷移金属化合物の中から2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0036】

本発明におけるオレフィン重合触媒に関しては、(A) 成分としては、前記 (A-1) 成分が好適である。

次に (B) 成分について説明する。

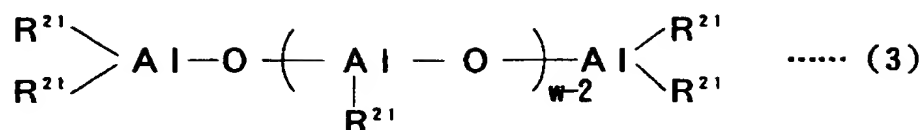
本発明における (B) 成分は、(B-1) アルミニウムオキシ化合物及び (B-2) 前記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種が用いられる。

【0037】

上記 (B-1) 成分のアルミニウムオキシ化合物としては、一般式 (3)

【0038】

【化 9】



【0039】

(式中、 R^{21} は炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、 w は平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。なお、各 R^{21} は同じでも異なってもよい。)

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式(4)

【0040】

【化 10】



【0041】

(式中、 R^{21} 及び w は前記一般式(3)におけるものと同じである。)

で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ

、さらに水を反応させる方法などがある。

【0042】

なお、アルミノキサンとしては、炭化水素溶媒に不溶性のものであってもよいし、炭化水素溶媒に可溶であってよい。好ましくは、炭化水素溶媒に可溶であって、かつ $^1\text{H-NMR}$ より測定した残留有機アルミニウム化合物が 10 重量% 以下の場合である。さらに好ましくは、残留有機アルミニウム化合物が 3~5 重量% 以下、特に好ましくは、2~4 重量% 以下である。このようなアルミノキサンを用いると、アルミノキサンが担体に担持される割合（担持率とも言う）が増加し好ましい。炭化水素溶媒に可溶であるので、担持されなかったアルミノキサンをリサイクルして再使用することができるという利点もある。さらに、アルミノキサンの性状が安定しているので、使用に際して特に処理を必要としないという長所もある。また、重合により得られるポリオレフィンの平均粒径や粒径分布（総称してモルフォロジーとも言われる）が向上し、好ましい。残留有機アルミニウム化合物が 10 重量% を超えると担持率が低下し、重合活性が低下することがある。

【0043】

このようなアルミノキサンを得る方法としては、例えば、アルミノキサンの溶液を加温減圧により溶媒を留去し乾固させる方法（ドライアップ法とも言う）が挙げられる。ドライアップ法では、加温減圧による溶媒の留去は 80℃ 以下が好ましく、さらに好ましくは、60℃ 以下である。

また、アルミノキサンから炭化水素溶媒に不溶な成分を除去する方法としては、例えば、炭化水素溶媒に不溶な成分を自然沈降させ、その後デカンテーションにより分離する方法が挙げられる。或いは、遠心分離等の操作により分離する方法でもよい。その後、さらに回収した可溶解成分を G5 ガラス製フィルター等を用い、窒素気流下に過した方が不溶な成分が充分除去されるので好ましい。

~~このようにして得られるアルミノキサンは時間の経過とともにゲル成分が増加することがあるが、調製後 48 時間以内に使用することが好ましく、調製後直ちに使用することが特に好ましい。~~ アルミノキサンと炭化水素溶媒の割合は、特に制限はないが、炭化水素溶媒 1 リットルに対しアルミノキサン中のアルミニウム原

子が 0.5～10 モルとなるような濃度で用いることが好ましい。

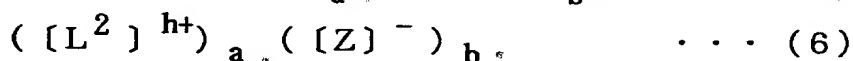
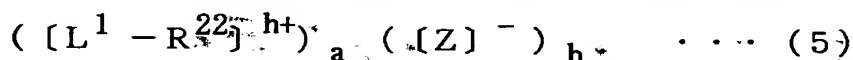
【0044】

なお、前記の炭化水素溶媒溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメン等芳香族炭化水素やペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等脂肪族炭化水素やシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタン等脂環式炭化水素やナフサ、ケロシン、ライトガスオイル等石油留分等が挙げられる。

【0045】

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

一方、(B-2)成分としては、前記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、特に効率的に重合活性点を形成できるなどの点から、次の一般式(5)、(6)



(ただし、 L^2 は M^2 、 $R^{23}R^{24}M^3$ 、 R^{25}_3C 又は $R^{26}_3M^3$ である。)

[(5)、(6)式中、 L^1 はルイス塩基、 $[Z]^-$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^-$ 又は $[Z^2]^-$ 、ここで $[Z^1]^-$ は複数の基が元素に結合したアニオン、すなわち $[M^4 G^1 G^2 \cdots G^f]$ (ここで、 M^4 は周期律表第 5～15 族元素、好ましくは周期律表第 13～15 族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 2～40 のジアルキルアミノ基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 6～20 のアリールオキシ基、炭素数 7～40 のアルキルアリール基、炭素数 7～40 のアリールアルキル基、炭素数 1～20 のハロゲン置換炭化水素基、炭素数 1～20 のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数 2～20 のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち 2 つ以上が環を形成していてもよい。 f は $\{(\text{中心金属 } M^4 \text{ の原子価}) + 1\}$ の整数を示す。)、 $[Z^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数 (pK_a) が -10 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超

強酸と定義される共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 R^{23} は水素原子，炭素数1～20のアルキル基，炭素数6～20のアリール基，アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^{24} 及び R^{25} はそれぞれシクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基，インデニル基又はフルオレニル基、 R^{25} は炭素数1～20のアルキル基，アリール基，アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^{26} はテトラフェニルポルフィリン，フタロシアニンなどの大環状配位子を示す。 h は $[L^1 - R^{22}]$ ， $[L^2]$ のイオン価数で1～3の整数、 a は1以上の整数、 $b = (h \times a)$ である。 M^2 は、周期律表第1～3、11～13、17族元素を含むものであり、 M^3 は、周期律表第7～12族元素を示す。]

で表されるものを好適に使用することができる。

【0046】

ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア，メチルアミン，アニリン，ジメチルアミン，ジエチルアミン， N -メチルアニリン，ジフェニルアミン， N ， N -ジメチルアニリン，トリメチルアミン，トリエチルアミン，トリ- n -ブチルアミン，メチルジフェニルアミン，ピリジン， p -ブロモ- N ， N -ジメチルアニリン， p -ニトロ- N ， N -ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン，トリフェニルホスフィン，ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル，ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

【0047】

R^{22} の具体例としては水素，メチル基，エチル基，ベンジル基，トリチル基などを挙げることができ、 R^{23} ， R^{24} の具体例としては、シクロペンタジエニル基，メチルシクロペンタジエニル基，エチルシクロペンタジエニル基，ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。 R^{25} の具体例としては、フェニル基， p -トリル基， p -メトキシフェニル基などを挙げることができ、 R^{26} の具体例としてはテトラフェニルポルフィン，フタロシアニン，アリル，メタリルなどを挙げることができる。また、 M^2 の具体例としては、 Li ， Na ，

K, Ag, Cu, Br, I, I_3 などを挙げる事ができ、 M^3 の具体例としては、Mn, Fe, Co, Ni, Znなどを挙げる事ができる。

【0048】

また、 $[Z^1]^-$ 、すなわち $[M^5 G^1 G^2 \cdots G^f]$ において、 M^5 の具体例としてはB, Al, Si, P, As, Sbなど、好ましくはB及びAlが挙げられる。また、 $G^1, G^2 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリアルオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基、フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-オクチル基、*n*-エイコシル基、フェニル基、*p*-トリル基、ベンジル基、4-*t*-ブチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基として

-フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機タロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素などが挙げられる。

【0049】

また、非配位性のアニオンすなわち pK_a が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基 $[Z^2]^-$ の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン $(CF_3 SO_3)^-$ 、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、過塩素酸アニオン $(ClO_4)^-$ 、トリフルオロ酢酸アニオン $(CF_3 CO_2)^-$ 、ヘキサフルオロアンチモンアニオン $(SbF_6)^-$ 、フルオロスルホン酸アニオン $(F SO_3)^-$ 、クロロスルホン酸アニオン $(Cl SO_3)^-$ 、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン $(F SO_3 / SbF_5)^-$ 、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素 $(F SO_3 / AsF_5)^-$ 、トリフルオロメタンス

ルホン酸／5-フッ化アンチモン ($\text{CF}_3\text{SO}_3 / \text{SbF}_5$)⁻などを挙げることができる。

【0050】

このような(B-2)成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(4-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス〔ビス(3,5-ジトリフルオロメチル)フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム、テト

ラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルポリフィリンマンガン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（1，1'-ジメチルフェロセニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラフェニルポリフィリンマンガン、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ燐酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げるができる。（B-2）成分としては、上記一般式（5）式で表されるイオン性化合物が好ましい。

【0051】

この（B-2）成分である、該（A）成分の遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明におけるオレフィン重合触媒においては、（B）成分として、（B-1）成分のみを用いてもよいし、（B-2）成分のみを用いてもよく、また、（B-1）成分と（B-2）成分とを組み合わせ用いてもよい。

【0052】

さらに、前記の（A）成分及び（B）成分を主成分として含有するものであってもよいし、また、（A）成分、（B）成分及び（C）有機アルミニウム化合物を主成分として含有するものであってもよい。

ここで、（C）成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式（7）



（式中、 R^{27} は炭素数1～10のアルキル基、Qは水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を示し、vは1～3の整数である）

で示される化合物が用いられる。

【0053】

前記一般式(7)で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

【0054】

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

この重合触媒における(A)触媒成分と(B)触媒成分との使用割合は、(B)触媒成分として(B-1)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1~1:10⁶、より好ましくは1:10~1:10⁴の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また(B-2)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10の範囲が望ましい。この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。

【0055】

また、(A)触媒成分と所望により用いられる(C)触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1:1~1:20000、より好ましくは1:5~1:2000、さらに好ましくは1:10~1:1000の範囲が望ましい。該(C)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多い場合、特に上記範囲を逸脱する場合は有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、また少ない場合は十分な触媒活性が得られず、好ましくない場合がある。

【0056】

さらに、本発明においては、各触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物

担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特にモルホロジー制御の点から無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバーなどが挙げられる。これらの中では、特に SiO_2 または Al_2O_3 が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。一方、上記以外の担体として、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などのマグシウム化合物などで代表される一般式 $\text{MgR}^{28}_x\text{X}^4_y$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げるができる。ここで、 R^{28} は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は炭素数6～20のアリール基、 X^4 はハロゲン原子又は炭素数1～20のアルキル基を示し、 x は0～2、 y は0～2であり、かつ $x+y=2$ である。各 R^{28} 及び各 X^4 はそれぞれ同一でもよく、また異なってもよい。また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げるができる。本発明において用いられる担体としては、 MgCl_2 、 $\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 などが好ましい。また担体の状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常1～300 μm 、好ましくは10～200 μm 、より好ましくは20～100 μm である。粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し高密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。また、担体の比表面積は、通常1～1000 m^2/g 、好ましくは50～500 m^2/g 、細孔容積は通常0.1～5 cm^3/g 、好ましくは0.3～3 cm^3/g である。比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えばBET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる(J. Am. Chem. Soc, 第60巻, 第309ページ(1983年)参照)。さらに、上記担体は、通常150～1000℃、好ましくは200～800℃で焼成して用いることが望ましい。

【0057】

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(A) 触媒成分及び (B) 触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは (A) 触媒成分及び (B) 触媒成分の両方を担持させるのが、モルホロジー制御、気相重合などプロセスへの適用性などの点から望ましい。

該担体に、(A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば① (A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で (A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と (A) 成分又は (B) 成分あるいはその両方と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④ (A) 成分又は (B) 成分を担体に担持させたのち、(B) 成分又は (A) 成分と混合する方法、⑤ (A) 成分と (B) 成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥ (A) 成分と (B) 成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。

【0058】

なお、上記④、⑤及び⑥の反応において、(C) 成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

本発明においては、前記化合物 (B-1) 成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは 1 : 0.5 ~ 1 : 1000、より好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 50 とするのが望ましく、(B-2) 成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは 1 : 5 ~ 1 : 10000、より好ましくは 1 : 10 ~ 1 : 500 とするのが望ましい。触媒成分 (B) として二種以上を混合して用いる場合は、各 (B) 成分と担体との使用割合が重量比で上記範囲内にあることが望ましい。また、(A) 成分と担体との使用割合は、重量比で、好ましくは 1 : 5 ~ 1 : 10000、より好ましくは 1 : 10 ~ 1 : 500 とするのが望ましい。

【0059】

該 (B) 成分 [(B-1) 成分, (B-2) 成分] と担体との使用割合、又は (A) 成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することが

ある。このようにして調製された本発明で用いる重合触媒の平均粒径は、通常 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、比表面積は、通常 $20 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ である。平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、 $200 \mu\text{m}$ を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が $20 \text{m}^2/\text{g}$ 未満であると活性が低下することがあり、 $1000 \text{m}^2/\text{g}$ を超えると重合体の嵩密度が低下することがある。また、この重合触媒において、担体 100g 中の遷移金属量は、通常 $0.05 \sim 10 \text{g}$ 、特に $0.1 \sim 2 \text{g}$ であることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有するオレフィン重合体を得ることができる。

【0060】

前記 (A) 成分、(B) 成分及び必要に応じて (C) 成分及び／又は担体の接触は、窒素等の不活性気体中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン等の炭化水素溶媒中に行えばよい。接触温度は -30°C から溶媒の沸点までの温度範囲、好ましくは $-10^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の温度範囲、接触時間は、通常 30 秒から 10 時間行えばよい。接触後、固体触媒成分は洗浄してもしなくてもよい。なお、接触においては、(A) 成分における二種の互いに異なる遷移金属化合物は、いずれを先に用いてもよく、前もって混合して用いてもよい。

【0061】

このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよく、そのまま重合に用いてもよい。

また、本発明においては、(A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば (A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により前記 (C) 成分の有機アルミニウム化合物を加え、オレフィンを予備重合させて得られた触媒であってもよい。予備重合の際に用いられるオイフィンとしては、エチレンおよび炭素数 $3 \sim 20$ の α -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デ

セン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどを例示できる。これらの中では、エチレン、プロピレンあるいはエチレン-プロピレン重合の際に用いられ、 α -オレフィンとの組み合わせが特に好ましい。不活性化炭化水素溶媒として具体的には、上述の固体触媒成分の調製の際に使用した不活性化炭化水素溶媒と同様のものが使用できる。予備重合の際には、遷移金属に換算して通常 $10^{-6} \sim 2 \times 10^{-2}$ モル/リットル (溶媒)、好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-2}$ モル/リットル (溶媒) の量で用いられ、担体 1 g 当たり、遷移金属としてメチルアルミノキサン (MAO ともいう) のような有機アルミニウム化合物中のアルミニウムと遷移金属との原子比 (Al/遷移金属) は、通常 $10 \sim 5000$ 好ましくは $20 \sim 1000$ である。必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物のアルミニウム原子と MAO 中のアルミニウム原子比は、通常 $0.02 \sim 3$ 、好ましくは $0.05 \sim 1.5$ の範囲である。予備重合温度は $-20 \sim 60^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 50^\circ\text{C}$ であり、また予備重合時間は $0.5 \sim 100$ 時間、好ましくは $1 \sim 50$ 時間程度である。本発明においては、オレフィンを予備重合させて得られた触媒であることが好ましい。

【0062】

次に、上述した重合用触媒を用いて、プロピレンを単独重合、またはプロピレン並びにプロピレンとエチレン及び/又は炭素数 $4 \sim 20$ の α -オレフィンとを共重合させる方法について述べる。

この場合、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が好ましい。なかでも、気相重合法が特に好ましい。

【0063】

重合条件については、重合温度は通常 $-100 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 130^\circ\text{C}$ である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー/上記 (a) 成分 (モル比) が好ましくは $1 \sim 10^8$ 、特に $100 \sim 10^5$ となることが好ましい。さらに、重合時間は通常 5 分 \sim 10 時間、反応圧力は好ましくは常圧 $\sim 200 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、特に好ましくは常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ である。

【0064】

重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合などがある。

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。また、 α -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

【0065】

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えばエチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、あるいはこれらの混合物などを挙げることができるが、該重合において用いるオレフィンと同じオレフィンを用いることが有利である。

【0066】

また、予備重合温度は、通常 $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ である。予備重合においては、溶媒として、不活性炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマーなどを用いることができる。これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。また、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

【0067】

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 $[\eta]$ (135°C テトラリン中で測定) が0.2デシリットル/g以上、特に0.5デシリットル/g以上、触媒中の遷移金属成分1ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が1～10000g、特に10～1000gとなるように条件を調整することが望ましい。

共重合においては、モノマーの添加順序は問わないが、 α -オレフィンをプロピレンより先に仕込んでおくことが好ましい。エチレンを用いる場合は、プロピレンとエチレンの混合気体を仕込むことが好ましい。コモノマーの仕込み比は、 α -オレフィンの場合には触媒 1 mol に対して 1~10,000,000 mol、好ましくは 1~1,000,000 mol、さらに好ましくは 1~100,000 mol である。エチレンの場合は、(エチレン/プロピレン) mol 比が (0.01/100)~(99/100)、好ましくは (0.01/100)~(55/100)、さらに好ましくは (0.01/100)~(10/100) である。

3. 成形体

本発明の成形体は、前記のプロピレン系重合体を成形して得られるものである。本発明の成形体は、柔軟性の割に低温加工特性（特に低温ヒートシール性、エンボス加工性）に優れているという特徴がある。さらに、透明性にも優れている。本発明の成形体としては、フィルム、シート、繊維、容器、自動車内装材、家電製品のハウジング材等が挙げられる。なかでも、フィルム、シートが好適である。フィルムとしては、低温ヒートシール性に優れるために、食品包装用フィルムや農業用フィルム（ビニールハウスの例）等が挙げられる。容器としては、透明性に優れているので、透明ケース、透明ボックス、化粧箱等が挙げられる。

【0068】

成形体の成形方法としては、射出成形法、圧縮成形法、射出圧縮成形法、ガスアシスト射出成形法、押し出し成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法等が挙げられる。フィルム、シートの成形方法としては、圧縮成形法、押し出し成形法、ブロー成形法、キャスト成形法等が挙げられる。

【0069】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら制限されるものではない。

まず、本発明の重合体の樹脂特性及び物性の評価方法について説明する。

(1) $[\eta]$ の測定

(株) 離合社の VMR-053 型自動粘度計を用い、テトラリン溶媒中 135℃において測定した。

(2) ペンタッド分率および異常挿入分率の測定

詳細な説明において記載した方法に従って測定した。

(3) 共重合体中のコモノマーの含有量及び立体規則性指標 [mm]

日本電子社製の JNM-EX400 型 NMR 装置を用い、以下の条件で ^{13}C -NMR スペクトルを測定し、以下の方法により算出した。

【0070】

試料濃度 : 220 mg / NMR 溶媒 3 ml

NMR 溶媒 : 1,2,4-トリクロロベンゼン / ベンゼン-d6 (90/10 vol%)

測定温度 : 130℃

パルス幅 : 45°

パルス繰り返し時間: 4 秒

積算回数 : 10000 回

(a) 1-ブテン含有量

プロピレンと 1-ブテンのランダム共重合体について ^{13}C -NMR により測定したスペクトルの各シグナルの化学シフトと帰属を表 1 に示す。

【0071】

【表 1】

表 1

番号	化学シフト	帰属
①	45.7~47.4	PP S $\alpha\alpha$
②	43.0~44.9	PB S $\alpha\alpha$
③	42.3	PPP S $\alpha\alpha$
④	40.3	BB S $\alpha\alpha$
⑤	38.6	PPP T $\alpha\tau$
⑥	36.0	PPP S $\alpha\beta$ 、及び PPP T $\alpha\beta$
⑦	35.5	B単位 T $\beta\beta$
⑧	31.6	PPP T $\beta\tau$
⑨	30.6	PPP S $\alpha\beta$
⑩	28.6~29.8	P単位 T $\beta\beta$
⑪	27.8~28.4	B単位 側鎖メチレン炭素
⑫	21.2~22.7	P $\beta\beta$ PPP (mm)、PPB (mm)、BPB (mm)
⑬	20.6~21.2	P $\beta\beta$ PPP (mr)、PPB (mr)、BPB (mr) PPB (rr)、BPB (rr)
⑭	19.8~20.6	P $\beta\beta$ PPP (rr)
⑮	17.6	P $\alpha\beta$
⑯	17.2	P $\alpha\tau$
⑰	11.1	B単位 側鎖メチル炭素

注) Bは1-ブテン単位を示す

【0072】

共重合体中の1-ブテン単位の含有量 α (モル%) は、主鎖メチレン炭素に注目し、下記 (1) 式より求めた。

$$\alpha = \{ [(2) / 2 + (4)] / [(1) + (2) + (3) + (4) + 2 \times (9)] \} \times 100 \cdots (1)$$

但し、例えば上式中の (1)、(2)・・・等は表1中の番号①、②・・・等のシグナル強度で代用した。

【0073】

また、共重合体の立体規則性指標 [mm] (モル%) は、表1中の丸付きの数字番号12~14のシグナル強度から頭-尾結合部のPPP連鎖のアイソタクチックトライアド分率を下記 (2) 式により求めた。

$$P = \{ (12) / [(12) + (13) + (14)] \} \times 100 \cdots (2)$$

なお、PPP連鎖S α β 炭素のシグナルはPPP連鎖連鎖S α β 炭素のシグナル強度で代用した。

(4) 分子量分布 (Mw/Mn) の測定

Mw/Mnは、GPC法により、下記の装置及び条件で測定したポリエチレン換算の重量平均分子量Mw及び数平均分子量Mnより算出した値である。

GPC測定装置

カラム : TOSO GMHHR-H (S) HT

検出器 : 液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS 150C

測定条件

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン

測定温度 : 145℃

流速 : 1.0ミリリットル/分

試料濃度 : 2.2mg/ミリリットル

注入量 : 160マイクロリットル

検量線 : Universal Calibration

解析プログラム : HT-GPC (Ver. 1.0)

(5) DSC測定

示差走査型熱量計 (パーキン・エルマー社製, DSC-7) を用い、試料 10 mg を窒素雰囲気下 230℃ で 3 分間溶融した後、10℃/分で 0℃ まで降温後、さらに、0℃ で 3 分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られる融解吸熱量を ΔH とした。また、このときに得られる融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップを融点: T_m (℃) とした。

(6) 昇温分別クロマトグラフ

以下のようにして、溶出曲線における TREF のカラム温度 25℃ において充填剤に吸着されないで溶出する成分の量 (重量%) を求めた。

(a) 操作法

試料溶液を温度 135℃ に調節した TREF カラムに導入し、次いで降温速度 5℃/時間にて徐々に 0℃ まで降温し、30 分間ホールドし、試料を充填剤に吸

着させる。その後、昇温速度 $40^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ にてカラムを 135°C まで昇温し、溶出曲線を得た。溶出曲線のピーク位置の温度を T_p とし、これより $T_p \pm 5^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にて溶出する成分量を求めた。また、溶出曲線のピーク位置の半値幅を $T_h (^{\circ}\text{C})$ として求めた。

(b) 装置構成

TRE F カラム : GLサイエンス社製 シリカゲルカラム
($4.6 \phi \times 150 \text{ mm}$)

フローセル : GLサイエンス社製 光路長 1 mm KBrセル

送液ポンプ : センシュウ科学社製 SSC-3100 ポンプ

バルブオープン : GLサイエンス社製 MODEL 554 オープン
(高温型)

TRE F オープン : GLサイエンス社製

二系列温調器 : 理学工業社製 REX-C100 温調器

検出器 : 液体クロマトグラフィー用赤外検出器

FOXBORO社製 MIRAN 1A C VF

10方バルブ : バルコ社製 電動バルブ

ループ : バルコ社製 500 マイクロリットルループ

(c) 測定条件

溶媒 : o-ジクロロベンゼン

試料濃度 : $7.5 \text{ g}/\text{リットル}$

注入量 : 500 マイクロリットル

ポンプ流量 : $2.0 \text{ ミリリットル}/\text{分}$

検出波数 : $3.41 \mu\text{m}$

カラム充填剤 : クロモソルブ P ($30 \sim 60 \text{ メッシュ}$)

カラム温度分布 : $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 以内

(7) 引張弾性率

プロピレン系重合体をプレス成形して試験片を作成し、JIS K-7113 に準拠した引張試験により測定した。

【0074】

・試験片（2号ダンベル） 厚み：1 mm

・クロスヘッド速度：50 mm/min

・ロードセル：100 kg

（8）内部ヘイズ

プロピレン系重合体をプレス成形して試験片を作成し、JIS K-7105に準拠した試験により測定した。

【0075】

・試験片：15 cm×15 cm×1 mm（試験片厚み=1 mm）

（9）沸騰ジエチルエーテル抽出量の測定

ソックスレー抽出器を用い、以下の条件で測定する。

試料 : 1～2 g

試料形状：パウダー状

（ペレット化したものは粉碎し、パウダー化して用いる）

抽出溶媒：ジエチルエーテル

抽出時間：10時間

抽出回数：180回以上

抽出量の算出方法：以下の式により算出する。

$$[\text{ジエチルエーテルへの抽出量 (g)} / \text{仕込みパウダー重量 (g)}] \times 100$$

〔製造例1〕

（1）（1, 2'-エチレン）（2, 1'-エチレン）ビス（5-フェニルインデニル）ハフニウムジクロリドの合成

3, 4-ジメチルビフェニルの合成

3, 4-ジメチルアニリン（50 g, 0.41 mol）およびベンゼン（1000 ml）をマグネチックスターラーおよびジムロート管、滴下ロート付き2 L丸底フラスコ中で混合し、窒素雰囲気下、80℃に昇温した。その後、加熱還流させながら、亜硝酸イソアミル（84 ml, 0.63 mol）を徐々に窒素ガスが発生するようにゆっくり滴下した。そのまま、48時間加熱還流した後ベンゼンを留去し残留物をカラム精製する（ヘキサン溶媒で目的物が先に流出してくることにより目的物を54%の収率で得た（40.3 g, 0.22 mol））。

【0076】

4-フェニル-0-キシリレンジブロミドの合成

3, 4-ジメチルビフェニル (44.7 g, 0.245 mol) 及び N-ブロモスクシンイミド (98.1 g, 0.539 mol) 四塩化炭素 (560 ml)、アゾビスイソブチロニトリル (0.15 g) をマグネチックスターラーおよびジムロート管付き 1 L 丸底フラスコ中で混合し、窒素雰囲気下、80℃、1 時間加熱撹拌した。反応終了後、懸濁液をろ過し溶媒を留去することにより収率 99% で目的物を得た (83 g, 0.0244 mol)。

【0077】

4-フェニル-0-キシリレンジニトリルの合成

マグネチックスターラーおよびジムロート管付き 500 ml 丸底フラスコ中でメタノール (240 ml)、水 (80 ml)、4-フェニル-0-キシリレンジブロミド (83 g, 0.0244 mol) およびシアン化カリウム (41 g, 0.625 mol) を混合し、70℃で 1 時間加熱撹拌した。反応終了後、水 (350 ml) を投入し、反応生成物をジエチルエーテル (100 ml) で 3 回抽出した。粗生成物をカラム精製 (展開溶媒: 塩化メチレン) を行い目的化合物を 41% の収率で得た (23 g, 0.099 mol)。

【0078】

4-フェニル-1, 2-二酢酸ベンゼンの合成

ジムロート管およびマグネチックスターラー付き 2 L のナスフラスコに 4-フェニル-0-キシリレンジニトリル (33 g, 0.142 mol) および、酢酸 (130 ml) 濃硫酸 (130 ml)、水 (130 ml) を投入し、45 分間加熱還流した。反応終了後、水 (800 ml) を加え沈殿物をガラスフィルターでろ過し、それを 60℃で減圧乾燥することにより目的化合物を 70% の収率で得た (27 g, 0.100 mol)。

【0079】

4-フェニル-1, 2-ビス (酢酸エチル) ベンゼンの合成

ジムロート管およびマグネチックスターラー付き 1 L のナスフラスコに 4-フェニル-1, 2-二酢酸ベンゼン (27 g, 0.100 mol) および、脱水エ

タノール (400 ml)、濃硫酸 (16 g) を投入し、8 時間加熱還流した。反応終了後、水 (500 ml) を加えジエチルエーテル (400 ml) で抽出することに粗生成物を得た。粗生成物よりトルエン (300 ml) で抽出操作することにより目的化合物を 86% の収率で得た (28 g, 0.086 mol)。

【0080】

6-フェニル-1-エトキシカルボニル-2-インダノンの合成

メカニカルスターラーおよびジムロート管、滴下ロート付き 1 L のセパラブルフラスコにナトリウム (1.95 g, 0.085 mol) およびトルエン (400 ml) を投入し、攪拌しながら 110℃ に加熱した。その中に、4-フェニル-1,2-ビス (酢酸エチル) (28 g, 0.086 mol) のトルエン溶液 (400 ml) を 2 時間かけてゆっくり滴下した。滴下終了後さらに 3 時間加熱還流した。反応終了後、放冷しエタノール (50 ml) を加え、続いて氷冷した 10% 酢酸水溶液 (500 ml) を加えた。有機相を分離、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し目的化合物を 71% の収率で得た (20 g, 0.071 mol)。

【0081】

5-フェニル-2-インダノンの合成

マグネチックスターラー付き 1 L のナスフラスコに 6-フェニル-1-エトキシカルボニル-2-インダノン (20 g, 0.071 mol) およびジメチルスルホキシド (200 ml) 水 (5 g)、塩化ナトリウム (5 g) を投入し、120℃ で 25 分間加熱した。反応終了後、放冷し水 (500 ml) 加えジエチルエーテル (500 ml) で抽出した。有機相を分離、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し目的化合物を 94% の収率で得た (14 g, 0.067 mol)。

【0082】

1- (5-フェニル-2-インデニル) 酢酸エチルの合成

2 つの滴下ロートが付いた 300 ml 三口フラスコに水素化ナトリウム (1.7 g, 0.071 mol) および THF (テトラヒドロフラン: 100 ml) を窒素気流下で投入した。ジエチルホスホ酢酸エチル (15.0 g, 0.06

7 mol) および THF (50 ml) を一方の滴下ロートに投入し、もう一方の滴下ロートに 5-フェニル-2-インダノン (14 g, 0.067 mol) および THF (50 ml) を投入した。氷冷下でジエチルホスホノ酢酸エチルの THF 溶液を滴下し、30 分間室温で攪拌した。次に、氷冷下で 5-フェニル-2-インダノンの THF 溶液を滴下し、1 時間室温で攪拌した。反応終了後、水 (100 ml) を加え、生成物をジエチルエーテル (500 mL) で抽出することにより、目的化合物を 91% の収率で得た (17 g, 0.061 mol)。

【0083】

2-(1-ブロモエチル)-5-フェニルインデンの合成

滴下ロート付き 300 ml ナスフラスコに窒素雰囲気下で LiAlH_4 (2.0 g, 0.053 mol) および THF 50 ml を投入した。その後、1-(5-フェニル-2-インデニル) 酢酸エチル (17 g, 0.061 mol) の THF 溶液 (50 ml) をゆっくり自然還流する程度に滴下した。室温で 30 分間攪拌した後、希塩酸 100 ml を加えジエチルエーテル (300 ml) で抽出することにより、粗 2-(1-ヒドロキシエチル)-5-フェニルインデンを 69% の収率で得た (10 g, 0.042 mol)。得られた粗 2-(1-ヒドロキシエチル)-5-フェニルインデンおよびトリフェニルフォスフィン (11.1 g, 0.042 mol)、脱水塩化メチレン (200 ml) を 300 ml ナスフラスコに投入し。攪拌しながら、N-ブロモスクシンイミド (7.5 g, 0.042 mol) をゆっくり加えた。その後、室温で 1 時間攪拌した後、減圧下で溶媒を留去し残留物をカラム精製 (ヘキサン/塩化メチレン = 5/1) することにより、目的化合物を 64% の収率で得た (8.1 g, 0.027 mol)。

【0084】

ビス(1,2-エチレン)ビス(5-フェニルインデン)の合成

滴下ロート付き 500 ml ナスフラスコに窒素雰囲気下で 2-(1-ブロモエチル)-5-フェニルインデン (8.1 g, 0.027 mol) および THF (200 ml) を投入した。-78℃ でビス(トリメチルシリル)リチウムアミドの THF 溶液 (1.0 M, 27.0 ml, 0.027 mol) をゆっくり滴下した。

滴下終了後、室温で 1 時間攪拌した。その後、減圧下で溶媒を留去し残留物をカ

ラム精製（ヘキサン／塩化メチレン＝8／1）することにより目的物を17%の収率で得た（1.0 g, 0.002 mol）

（1, 2'-エチレン）（1', 2-エチレン）ビス（5-フェニルインデン）ハフニウムジクロリドの合成

（1, 2'-エチレン）（1', 2-エチレン）ビス（5-フェニルインデン）（1.0 g, 0.002 mol）及びTHF（20 ml）を200 mlのシュレンク中で混合し、その中に窒素気流下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液（1.66 M, 2.8 ml, 0.004 mol）をゆっくり滴下した。室温で1晩攪拌した後、溶媒を減圧留去し残留物を乾燥ヘキサン（100 ml）で2回洗浄した。得られたLi塩の中にトルエン（30 ml）を投入し、さらにその中に四塩化ハフニウム（0.73 g, 0.002 mol）のトルエン溶液（30 mL）を-78℃でゆっくり投入した。室温で1晩攪拌した後、溶媒をろ別した。このろ液を20 mlに濃縮しヘキサン（20 ml）を加えた。生成した沈殿物をろ過乾燥することにより（1, 2'-エチレン）（1', 2-エチレン）ビス（5-フェニルインデン）ハフニウムジクロリド（1）を4.3%の収率で得た（68.4 mg, 100 mmol）。¹H-NMRで測定した結果は、以下のとおりである。

【0085】

¹H-NMR（δ ppm）：7.60-7.15（m, 16H）, 6.41（s, 2H）, 3.68（bs, 8H）

【実施例1】プロピレンの気相重合

（1）MAO／SiO₂担体の調製

十分に窒素置換された滴下ロート付き500 mlガラス製容器にトルエン（500 mmol）を仕込み、200℃、3時間、窒素気流下で焼成した富士シリシア製シリカ（4.04 g）を加え、攪拌（400 r. p. m）した。そして、0℃でアルバマール社製MAO（メチルアルミノキサン）／トルエン溶液（29.8 ml）を45分間かけてゆっくり加えた。さらに0℃で1時間、室温で1時間、80℃で4時間攪拌した。反応終了後放冷し、60℃まで冷却した時点で上澄み液をトルエン（200 ml）で3回、ヘプタン（200 ml）で3回デカンテーションにより洗浄し目的物を得た。最後にヘプタンスラリーとして、シュレンク

に保存した。Al 担持量は UV 定量法により定量した。(Al 担持量: 12.06%)

十分に窒素置換された 50 ml シュレンクに窒素気流下でヘプタン (5 ml) およびトリイソブチルアルミニウム (2M, 0.25 ml, 0.5 mmol) を仕込み、その後、実施例 1 で得られた MAO/SiO₂ 担体のヘプタンスラリー (Al 換算: 0.37 mol/l, 6.8 ml, 2.5 mmol) および (1, 2'-エチレン) (1', 2-エチレン) ビス (5-フェニルインデニル) ハフニウムジクロリドのヘプタンスラリー (10 μmol/ml, 0.5 ml, 5 μmol) を加え室温 30 分間攪拌し触媒を得た。

(2) プロピレンの気相重合

5 L のオートクレーブに触媒分散剤としてポリプロピレンパウダー (ホモ PP 720 μm 以上、100 g) を仕込み、70℃で 20 分間、真空乾燥を行った。窒素で復圧した後、窒素気流下で攪拌 (200 r. p. m) しながら、トリイソブチルアルミニウム (2M, 1.25 ml, 2.5 mmol) を加えた。15 分間攪拌した後、さらに先に調整した MAO/SiO₂ 担持触媒を加え 5 分間攪拌した。この時点 (50℃、常圧、200 r. p. m) から、反応器温度 70℃、プロピレン圧 28 kg/cm² G、回転数 350 r. p. m まで、30 分間かけて昇温、昇圧し、引き続き 60 分間気相重合を行った。その結果、壁に付着のないパウダー状のポリマーが得られた。得られたポリマーについて、前記の「樹脂特性」の評価を行った。また、得られたポリマーに以下の添加剤を処方し、短軸押出機 (塚田樹機製作所製: TLC 35-20 型) にて押出し造粒し、ペレットを得た。ペレットを用いて前記「物性の評価方法」に従い測定した。得られた結果を表 2 に示した。

<酸化防止剤>

チバスパシャルティケミカルズ社製のイルガノックス 1010: 1000 ppm
及びチバスパシャルティケミカルズ社製のイルガブオス 168: 1000 ppm

〔製造例 2〕

1, 2-エタンジイル (2-インデニル) (1- (2-イソプロピルインデニル)) ハフニウムジクロリドの製造

100 ml 三つ口フラスコに窒素気流下で、THF (20 ml) および 2-イソプロピルインデニルリチウム (1.69 g, 9.9 mmol) を投入し、-78℃に冷却した。そして、ヘキサメチルホスホラスアミド (1.74 ml, 10 mmol) を投入した。その後、滴下ロートより、THF (20 ml) および 1-ブロモ-2-(2-インデニル)エタン (2 g, 8.96 mmol) の混合溶液を滴下した。そして、室温下 8 時間攪拌した後、水 (5 ml) を投入した。エーテル (100 ml) を投入し分液ロートを用いて、有機相を硫酸銅水溶液 (50 ml) で 3 回洗浄した。有機相を分離後、溶媒を留去し残留物をヘキサンを溶媒としたカラム精製することにより、1-(2-インデニル)-2-(1-(2-イソプロピルインデニル))エタン (2 g) を得た。

【0086】

次に、200 ml シュレンクに窒素気流下で、ジエチルエーテル (20 ml) および 1-(2-インデニル)-2-(1-(2-イソプロピルインデニル))エタン (2 g) を投入し-78℃に冷却した。そして、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.64 M, 10 ml, 16.1 mmol) を投入し、室温下、8 時間攪拌した。その後、溶媒を留去し残留物をヘキサンで洗浄することにより、1-(2-インデニル)-2-(1-(2-イソプロピルインデニル))エタンのリチウム塩を得た (2.14 g)。

【0087】

得られたリチウム塩 (1.15 g, 3.18 mmol) にトルエン (10 ml) を投入し、-78℃に冷却した。そして、あらかじめ、-78℃に冷却しておいた四塩化ハフニウム (1.02 g, 3.18 mmol) およびトルエン (10 ml) のスラリーをカヌーを用いて先の 1-(2-インデニル)-2-(1-(2-イソプロピルインデニル))エタンのリチウム塩に投入した。そして、室温で 8 時間攪拌し、上澄みをろ別した。ろ液を濃縮した後、塩化メチレン/ヘキサン混合溶媒より再結晶することにより、1,2-エタンジイル(2-インデニル)(1-(2-イソプロピルインデニル))ハフニウムジクロリドを得た (0.45 g, 0.83 mmol)。¹H-NMR で測定した結果は、以下のとおりである。

【0088】

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm) : 7.8-7.0 (m, 8H), 6.50 (s, 1H), 5.92 (d, 1H), 3.65 (s, 4H), 3.30 (m, 1H), 1.50 (d, 3H), 1.25 (d, 3H)

〔実施例2〕プロピレンのスラリー重合

攪拌装置付き 1 L ステレンレス製耐圧オートクレーブを 80℃ に加熱し、充分減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで冷却した。乾燥窒素気流下、乾燥脱酸素ヘプタン 400 ml、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2.0 M) を 0.5 ml (1.0 mmol) 投入し、350 r. p. m でしばらく攪拌した。一方、十分に窒素置換された 50 ml シュレンクに窒素気流下でトルエン (10 ml) およびトリイソブチルアルミニウムヘプタン溶液 (2 M, 0.5 ml, 1.0 mmol) を投入し、MAO のトルエン溶液 (2.0 M, 1.0 ml, 2.0 mmol) および 1, 2-エタンジイル (2-インデニル) (1-(2-イソプロピルインデニル)) ハフニウムジクロリドのヘプタンスラリー (10 μ mol / 1, 0.2 ml, 2.0 μ mol) を加え、室温で 3 分間攪拌した。そして、触媒スラリーをオートクレーブに素早く投入した。その後、1200 r. p. m で攪拌を開始した。次に、プロピレンを全圧 8.0 kg/cm² G にゆっくりと昇圧し、同時にゆっくりと温度を 50℃ まで昇温した。60 分間重合を実施した。反応終了後、未反応のプロピレンを脱圧により除去した。そして、反応混合物を 2 L のメタノールに投入してポリプロピレンを沈殿させ、ろ過乾燥することによりポリプロピレンを得た。実施例 1 と同様に行い、得られた結果を表 2 に示した。

〔比較例 1〕

プロピレン系重合体として、非メタロセン触媒 (チタン/マグネシウム系触媒) を用いて得られた出光石油化学社製ポリプロピレン E2600 を用いて、実施例 1 と同様に評価し、得られた結果を表 2 に示した。

〔比較例 2〕

プロピレン系重合体として、非メタロセン触媒 (チタン/マグネシウム系触媒) を用いて得られた、出光石油化学社製のポリプロピレン E2900 を用いて、

実施例 1 と同様に評価し、得られた結果を表 2 に示した。

〔比較例 3〕

特許第 2685262 号公報の実施例 1 に従い製造したエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリドを用いてプロピレンのスラリー重合を以下のように行った。

【0089】

攪拌装置付き 1 L ステレンレス製耐圧オートクレーブを 80℃ に加熱し、充分減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで冷却した。乾燥窒素気流下、乾燥脱酸素トルエン 400 ml、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（2.0 M）を 0.5 ml（1.0 mmol）投入し、350 r. p. m でしばらく攪拌した。その後、MAO のトルエン溶液（2.03 M, 0.13 ml, 0.26 mmol）およびエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリドのヘプタンスラリー（5 μ mol / l, 0.38 ml, 1.9 μ mol）をオートクレーブに素早く投入した。その後、1200 r, p, m で攪拌を開始した。次に、プロピレンを全圧 7.0 kg / cm² G に 3 分間かけて昇圧し、同時に温度を 50℃ まで昇温した。60 分間重合を実施した。反応終了後、メタノール 20 ml をオートクレーブに投入し、未反応のプロピレンを脱圧により除去した。そして、反応混合物を 4 L のメタノールに投入してポリプロピレンを沈殿させ、ろ過乾燥することによりポリプロピレンを得た。実施例 1 と同様に評価し、得られた結果を表 2 に示した。

〔比較例 4〕 プロピレンと 1-ブテンのスラリー重合

攪拌装置付き 1 L ステレンレス製耐圧オートクレーブを 80℃ に加熱し、充分減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで冷却した。乾燥窒素気流下、乾燥脱酸素トルエン 400 ml、1-ブテン（30 ml）、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（2.0 M）を 0.5 ml（1.0 mmol）投入し、350 r. p. m でしばらく攪拌した。その後、MAO のトルエン溶液（2.03 M, 0.13 ml, 0.26 mmol）およびエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリドのヘプタンスラリー（5 μ mol / l, 0.57 ml, 2.9 μ mol）をオートクレーブに素早く投入した。その後、1200 r. p. m

で攪拌を開始した。次に、 $7.0 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ に3分間かけて昇圧し、同時に温度を 50°C まで昇温した。60分間重合を実施した。反応終了後、メタノール 20 ml をオートクレーブに投入し、未反応のプロピレンを脱圧により除去した。そして、反応混合物を 4 L のメタノールに投入してポリマーを沈殿させ、ろ過乾燥することによりポリプロピレン/1-ブテン共重合体を得た。実施例1と同様に評価し、得られた結果を表2に示した。

【比較例5】

攪拌装置付き 1 L ステレンレス製耐圧オートクレーブを 80°C に加熱し、充分減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで冷却した。乾燥窒素気流下、乾燥脱酸素トルエン 400 ml 、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（ 2.0 M ）を 0.5 ml （ 1.0 mmol ）投入し、 350 r. p. m でしばらく攪拌した。一方、十分に窒素置換された 50 ml シュレンクに窒素気流下でトルエン（ 10 ml ）およびトリイソブチルアルミニウムヘプタン溶液（ 2 M ， 0.5 ml ， 1.0 mmol ）を投入し、MAOのトルエン溶液（ 2.0 M ， 1.0 ml ， 2.0 mmol ）およびエチレンビスインデニルジルコニウムジクロライドのヘプタンスラリー（ $10 \mu\text{Mmol/l}$ ， 0.2 ml ， $2.0 \mu\text{mol}$ ）を加え、室温で3分間攪拌した。そして、触媒スラリーをオートクレーブに素早く投入した。その後、 1200 r. p. m で攪拌を開始した。次に、 $7.0 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ にゆっくりと昇圧し、同時に温度を 80°C まで昇温した。60分間重合を実施した。反応終了後、未反応のプロピレンを脱圧により除去した。そして、反応混合物を 2 L のメタノールに投入してポリプロピレンマーを沈殿させ、ろ過乾燥することによりポリプロピレンを得た。実施例1と同様に評価し、得られた結果を表2に示した。

【0090】

【表 2】

表 2

	項 目	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
樹 脂 特 性	$[\eta]$ (dl/g)	1.0	1.7	1.8	1.9	2.7	1.5	0.24
	$[\eta_{\text{max}}]$ (dl/g)	79.0	78.0	60.3	72.2	82.9	—	79.5
	$[\eta_{\text{min}}]$ (dl/g)	—	—	—	—	—	90.2	—
	2,1-ins (wt%)	0	0	0	0	0.6	—	0.7
	1,3-ins (wt%)	0.8	0.3	0	0	0.1	—	0.1
	Mw/Mn	2.1	2.2	2.4	2.6	2.3	2.4	2.2
	Tm (°C)	132	130	158	160	132	126	129
	コマー 含量 (wt%)	—	—	—	—	—	2.0	—
	沸騰エーテル抽出量 (wt%)	0.2	0.2	34	12	0.2	0.5	0.3
	Tp (°C)	85	86	115	116	91	83	81
物 性	Tp±5 °C の溶出量 (wt%)	89	91	33	68	94	88	87
	Th (°C)	3.6	3.4	9.2	7.7	4.1	3.8	3.8
	ΔH (J/g)	94	92	54	79	80.5	78.0	63.5
	$0.45 \times T_m + 22$	81.4	80.5	93.1	94.0	81.4	78.7	80.1
	引張弾性率 (Mpa)	1150	1200	440	514	1060	1040	破断
性	内部ヘイズ (%)	42.5	43.7	44.9	15.8	52.0	38.0	破断

【0091】

【発明の効果】

本発明のオレフィン重合体はべとつかず、透明性、軟質性（弾性率が低い）に優れている。また、融解温度と弾性率のバランスに優れていることから、低温でも成形性や加工性がよく（例えば、低温ヒートシール特性）、エンボスやヒートシール、延伸フィルム、ブロー成形などの二次加工性にも優れた成形体を得ることができ、積層フィルム、ヒートシール剤、延伸フィルム、軟質用樹脂改質剤、ブロー成形体に好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温ヒートシール性に優れ、かつ透明性及び耐スクラッチ性等に優れ、包装用フィルム分野に好適に用いられるプロピレン系重合体を提供する。

【解決手段】 (1) 示差走査型熱量計により測定した融点 T_m が $120^{\circ}\text{C} \leq T_m \leq 135^{\circ}\text{C}$ 、(2) 示差走査型熱量計により定した融解熱 ΔH (J/mol) と T_m が $\Delta H \geq 0.45 \times T_m + 22$ の関係を満たし、(3) 昇温分別法により測定した溶出曲線のピークトップの半値幅 T_h ($^{\circ}\text{C}$) が $T_h \leq 5$ の関係を満たし、かつ(4) 135°C 、デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) が $0.5 \sim 5$ で示される性状を有するプロピレン系重合体。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日 1995年 5月 1日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝五丁目6番1号
氏 名 出光石油化学株式会社
2. 変更年月日 2000年 6月30日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都墨田区横網一丁目6番1号
氏 名 出光石油化学株式会社